

有机/无机酸改性兰炭基活性炭及其对焦化废水的吸附研究

蒋 绪，侯党社

(咸阳职业技术学院能源化工研究所, 陕西 西咸新区 712046)

摘 要: 常温下, 分别用硝酸、磷酸、草酸和乙酸溶液对水蒸气活化制备的兰炭基活性炭进行改性, 采用碘吸附实验、 N_2 吸附/脱附实验、扫描电子显微镜和Boehm滴定等方法考察改性过程对活性炭孔隙结构和表面化学性质的影响, 并对焦化废水进行吸附。结果表明: 改性后的兰炭基活性炭碘吸附值、比表面积和孔结构参数均降低, 表面含氧官能团含量升高, 最高是改性前的2.41倍, 对焦化废水的吸附效果也优于改性前, 其中无机酸改性较有机酸更好, 硝酸改性效果最佳, COD去除率比改性前最多可提升31.34%。318K条件下, 50mL焦化废水中加入4 g硝酸改性兰炭基活性炭吸附90 min后, COD去除率可达86.79%, 吸附过程可以用更好的Langmuir模型描述。

关键词: 有机酸; 无机酸; 兰炭基活性炭; 改性; 焦化废水

中图分类号: TQ424.1

文献标识码: A

文章编号: 94047-(2019)03-012-06

0 引言

活性炭是含碳原料在高温和缺氧条件下经炭化、活化制成的一种具有高度发达的孔隙结构的固体材料^[1], 属于多孔炭基材料范畴。因其具有内比表面积巨大、化学性质稳定、表面性质可调和再生后可重复利用等优点, 在传统的化工、环保、催化领域发挥重要作用的同时, 也在储能、传感器和生物机体等领域中逐渐被重视。在活性炭的生产过程中, 煤炭、椰壳、各种植物的秸秆是常用的原料^[2], 现阶段, 一些廉价的废弃材料也越来越多的作为制备活性炭的前驱体。兰炭是陕甘宁蒙晋五省(区)接壤地区的侏罗纪不粘煤和弱粘煤中低温干馏得到的灰黑色块状固体^[3], 其固定碳和化学活性高, 并保留了原料煤丰富的微孔结构, 是一种优质的制备活性炭的原料。近年来, 课题组对以废弃的小于6mm的兰炭末为原料制备活性炭的方法、条件和影响因素进行了充分而有效的研究, 虽然制得的兰炭基活性炭有着较丰富的孔隙结构, 但是由于原料灰分高且炭化温度低, 成品存在孔径分布混乱, 表面化学性质局限等不足, 使其在吸附过程中存在投加大、适应性窄等缺点。所以, 对兰炭基活性炭进行改

性, 提高其吸附性能对兰炭及活性炭产业的发展具有重要意义。

活性炭改性就是用物理或化学方法使其孔隙结构和表面化学性质发生变化, 从而提升使用效果的过程。酸表面氧化改性既可以调整活性炭内部的孔隙结构, 还能增加材料表面酸性基团的含量, 增强表面的极性和亲水性, 广泛的应用于活性炭改性过程中^[4]。对于这一技术, 目前国内外主要集中于无机酸的改性研究, Liu^[5]等研究得出活性炭用 HNO_3 和 H_2O_2 改性后表面新增了羧基、羰基和酚类等官能团, 但这些官能团预热后会分解, 能促进大量中孔形成^[6], 造成比表面积的降低(分别是改性前的91.3%和80.8%的)。Girgis^[7]等研究表明活性炭经 H_3PO_4 改性后对 Pb^{2+} 的吸附量是改性前的2倍。刘剑^[8]比较得出盐酸改性比改性前对EDTA废水有更好的吸附效果, 也高于硝酸改性, 吸附率最高达93.8%。相比于无机酸, 对活性炭有机酸改性的报道则相对较少。梁鑫^[9]等研究得出经有机酸经改性后活性炭的比表面积及总孔容减小, 其中草酸和酒石酸改性有利于甲醇的吸附, 而柠檬酸则起抑制作用, 但Chen^[10]等发现柠檬酸改性可以提升对铜离子的吸附。

收稿日期: 2019-06-20

作者简介: 蒋绪(1984—), 男, 陕西西安人, 硕士, 副教授, 主要从事炭基多孔材料制备与应用相关研究。

虽然酸改性活性炭已经有广泛研究, 但是对无机酸和有机酸改性的比较和对灰分较高的兰炭末这一特殊材质所制备的兰炭基活性炭的改性还尚未有报道。笔者在前期工作的基础上, 分别用无机酸和有机酸改性兰炭基活性炭, 考察改性过程对活性炭孔隙结构和表面化学性质的影响, 并对焦化废水进行吸附研究, 为兰炭基活性炭制备理论体系的丰富

和应用效果的提升提供新的路径。

1 实验

1.1 材料与设备

兰炭基活性炭的前驱体兰炭末取自陕西神木三江煤化工有限责任公司, 分析结果见表1。

表1 兰炭末的工业分析及元素分析
Table 1 Industrial analysis and elemental analysis of blue-coke powder

Industrial analysis				Elemental analysis				
M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	C_{ad}	O_{ad}	H_{ad}	N_{ad}	$S_{t,ad}$
2.15	16.77	12.07	69.01	72.88	0.32	1.06	0.88	0.61

实验用焦化废水取自陕西黄陵煤化工有限责任公司炼焦及化学产物回收过程产生的废水, 水质指

标如表2所示。

表2 焦化废水的主要指标
Table 2 The main indicators of coking wastewater

COD/(mg/g)	NH_4^+-N /(mg/g)	Phenol/(mg/g)	pH
3604	303.15	911.26	8.74

实验所用主要试剂: 硝酸、磷酸、草酸、乙酸、碘、碘化钾、硫代硫酸钠、硫酸银、浓硫酸、邻菲罗琳、硫酸亚铁铵、硫酸汞、可溶性淀粉, 均为分析纯。

实验用设备: HY-8型旋转水浴振荡器; DZF-6053型真空干燥箱, ASAP2420型全自动物理吸附仪; JSM-6700F型扫描电子显微镜。

1.2 兰炭基活性炭的制备

兰炭基活性炭按文献^[11]所论述的方法制备, 记为BAC-0。

1.3 酸改性实验

常温下将10 g兰炭基活性炭分别经50 mL、1 mol/L的 HNO_3 、 H_3PO_4 、草酸和乙酸溶液震荡浸渍4h, 用去离子水洗至中性后干燥密封待用, 改性后试样分别记做BAC-N、BAC-P、BAC-OX、BAC-AC。按GB/T 7702.7-2008测定式样的碘值, 用全自动物理吸附仪测定试样的比表面积、微孔比表面积、孔体积、微孔体积等。用扫描电子显微镜观察试样的表面形貌, 用Boehm滴定法测定试样的表面的官能团含量, 用改性前后的质量比计算收率(Y)。

1.4 吸附实验

1.4.1 改性条件影响 298 K条件下, 用5g兰炭基活性炭吸附处理50 mL焦化废水, 震荡速度为100

r/min, 吸附时间4h, 间隔不同时间取样, 按GB 11914-1989测定吸附后废水的COD并测定去除率。COD去除率按式(1)计算。

$$COD\text{去除率} = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

1.4.2 投加量影响 不同温度下, 用不同质量的兰炭基活性炭吸附处理50 mL焦化废水, 测定吸附后废水的COD, 按式(1)、(2)计算COD去除率和平衡吸附量 q_e , 用Langmuir和Freundlich两种模型拟合等温吸附过程。

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (2)$$

式中: c_0 —原水的COD, mg/L; c_e —吸附平衡后COD, mg/L; q_e —平衡吸附量, mg/g; m —吸附剂投加量, g; V —废水的体积, L。

2 结果与讨论

2.1 改性对兰炭基活性炭性质的影响

2.1.1 对孔结构的影响 兰炭基活性炭改性前后的孔结构参数见表3。由表3可知, 经酸改性后成品的总比表面积、微孔比表面积、总孔容和微孔孔容等参数均有不同程度下降, 其中BAC-N和BAC-OX的降低更明显。酸的氧化作用可以使其和活性炭表面孔

隙发生刻蚀作用,刻蚀作用从孔隙边缘的活性点位上开始,这一刻蚀作用可以使微孔孔径增加,逐渐变为中孔乃至大孔。反应过程中还会出线微孔结构的坍塌,坍塌的碎片会堵塞原有孔隙。而且由表1可知,兰炭末本身灰分达16.77%,这部分灰分在水蒸气活化过程中会全部转移至成品兰炭基活性炭内,经酸浸渍后灰分溶解,加速了骨架结构的坍塌。尤其是酸性和氧化性最强的硝酸,经过改性后的BAC-N孔结构参数不仅降幅较大,而且收率也最小(81.35%)。从表3还可以看出,除了BAC-OX之外,改性后材料的微孔孔容占比($V_{\text{micro}}/V_{\text{total}}$)相较于改性前均增大,这是因为酸会和活性炭表面上亲和力大的活性点发生反应并生成大量气

体,气体向外逸出会形成部分新的微孔,但是新生成的微孔造成的比表面积和孔容积的增加远远小于活性炭骨架结构侵蚀导致的孔结构参数的降低。除此之外,酸氧化产生的含氧官能团和与灰分反应的生成物又会堵塞孔道,也使得活性炭的比表面积和孔容减小^[12]。值得注意的是,草酸的酸性并不是最高,但对成品孔结构参数的降低最明显,这是因为草酸改性并没有导致大量的骨架坍塌,反而在浸渍过程中会形成部分晶体,这些晶体附着在活性炭孔隙内壁中会降低孔径甚至堵塞孔隙,造成孔结构参数的下降。从表3可以看出,虽然BAC-OX的比表面积等孔结构参数最低,但其收率较高,微孔率也仅为35.78%。

表3 改性前后兰炭基活性炭的性能参数
Table 3 Pore structure parameter of BACs

Sample	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{\text{micro}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{total}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{micro}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{micro}} / V_{\text{total}} / \%$	$d_{\text{ave}} / \text{nm}$	Iodine adsorption value/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	Y/%
BAC-0	641.84	469.17	0.372	0.201	50.06	2.22	838.75	-
BAC-N	519.67	341.09	0.298	0.158	52.85	2.39	612.33	81.35
BAC-P	601.47	401.95	0.339	0.186	54.90	2.32	776.22	89.35
BAC-OX	504.34	273.47	0.352	0.126	35.78	2.85	600.24	92.56
BAC-AC	625.13	404.55	0.366	0.187	51.14	2.34	792.98	90.67

2.1.2 对表面形貌的影响 改性前后兰炭基活性炭的SEM照片如图1所示。由图1可知,BAC-0表面分布着大小不一的椭圆形孔隙,材料表面比较平整,孔分布也较为均匀,总体上呈蜂窝海绵状。改性后,由于酸的侵蚀作用,材料表面不再平整光滑,出现了凹凸不平的刻蚀痕迹和不规则的层状结构,孔隙的分布规律也不再明显,这主要是因为酸对炭的刻蚀作用和与灰分的反应由外至内逐步进行,微孔外部孔壁坍塌并逐渐转化为中大孔,坍塌物会堵塞孔道,这都是导致活性炭比表面积减小原因。由图1(b)可知,由于硝酸的强氧化作用,BAC-N表面局部地区的层状结构和蜂窝状孔更大也更明显,孔径也越大,表面微孔数量已明显减少,孔隙结构基本已经没有明显的规律。由图1(d)可知,经草酸活化后BAC-OX表面出现了大量不规则的块状白色结晶,这是草酸的结晶体,这些晶体会附着在活性炭中,不仅阻碍孔隙的发展,而且会堵塞在孔道内部,影响其吸附效果,这与表3结果一致。

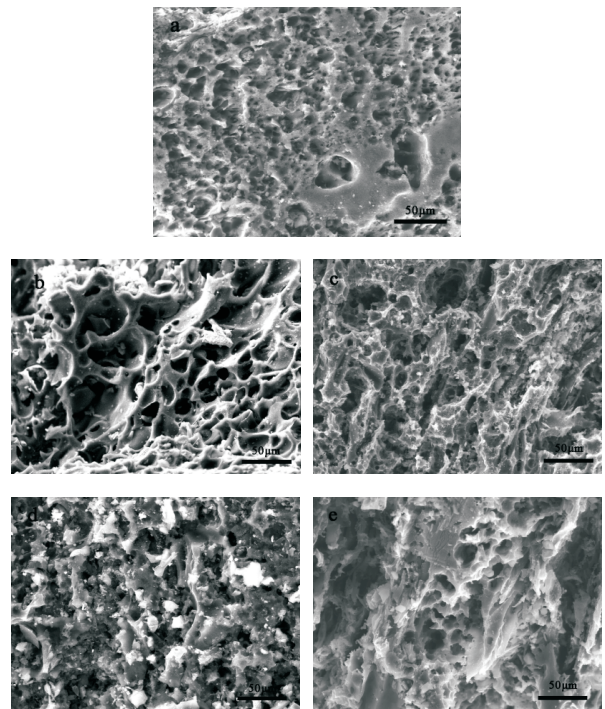


图1 兰炭基活性炭的SEM照片:(a) BAC-0;(b) BAC-N;(c) BAC-P;(d) BAC-OX;(e) BAC-AC
Fig.1 SEM photographs of BACs:(a) BAC-0;(b) BAC-N; BAC-P;(d) BAC-OX;(e) BAC-AC

2.1.3 对表面化学性质的影响 表4是兰炭基活性炭改性前后的Boehm滴定结果。由表4可以看出, 经酸改性后, 材料表面羧基、酚羟基和总含氧官能团浓度明显增加, 增幅与酸性成正比(增量顺序为: BAC-N>BAC-OX>BAC-P>BAC-AC)。这是因为活性炭边缘的碳原子活性更高, 遇酸氧化后会结合氧

原子形成含氧官能团^[13], 而且氧化性越强的酸, 结合的氧原子越多, 材料表面含氧官能团浓度也越高。硝酸改性使BAC-N含氧官能团含量增加了2.41倍, 远高于其他酸的改性, 这与El-Hendawy^[14]、刘寒冰^[15]等研究结果一致。

表4 活性炭表面含氧官能团浓度
Table 4 Concentration of oxygen functional groups on the surface of BACs

Sample	Carboxyl/mmol · g ⁻¹	Phenolic hydroxyl group/mmol · g ⁻¹	Total oxygen-containing functional groups/mmol · g ⁻¹
BAC-0	0.0754	0.0585	0.1784
BAC-N	0.3862	0.2214	0.6091
BAC-P	0.1972	0.1371	0.3163
BAC-OX	0.2571	0.1798	0.4124
BAC-AC	0.1587	0.1252	0.2991

2.2 焦化废水吸附实验

2.2.1 对焦化废水COD去除率的影响 为了研究改性过程对活性炭吸附能力的影响, 分别用改性前后的活性炭对焦化废水进行处理, 结果见图2。从图中可以看出, 改性过程对兰炭基活性炭的吸附作用有明显的提升, COD去除率均高于改性前, 其中无机酸改性效果更好, 经硝酸改性的兰炭基活性炭COD去除率比改性前提升了31.34%, 有着最佳的吸附效果。这是由于焦化废水中污染物的主要成分是氨氮、酚类、萘等一些具有较大分子量和分子直径的有机物, 而改性所造成的兰炭基活性炭内部平均孔径增加和中孔及大孔比例的提升恰好有利于这种大分子的有机污染物进入孔隙内部。另一方面, 活性炭纯碳晶体表面是非极性的, 有利于吸附非极性化合物, 经酸氧化后表面含氧官能团含量提升, 这可以提升活性炭吸附极性化合物的能力^[16], 更有研究表明^[17-19]含氧官能团数量的增加相当于增加了材料表面的吸附位点的数量, 这能使得更多的污染物分子被吸附。从图2中还可以看出, 兰炭基活性炭吸附90 min基本达到吸附平衡, COD去除率增加不再明显。

2.2.2 投加量的影响及吸附等温实验 实验讨论了在298K, 308K和318K条件下投加量对焦化废水COD去除率的影响, 分别在50mL焦化废水中加入0.5, 1g, 2g, 3g, 4g, 5g, 6gBAC-N, 实验结果如

图3所示。

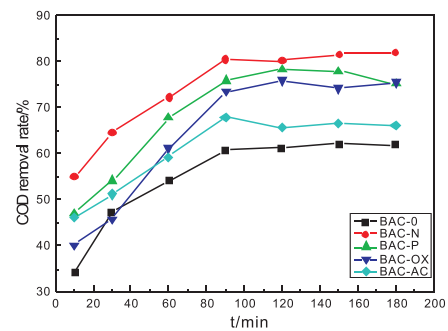


图2 改性条件对吸附效果影响

Fig.2 Effects of modification condition of BAC on COD removal rate

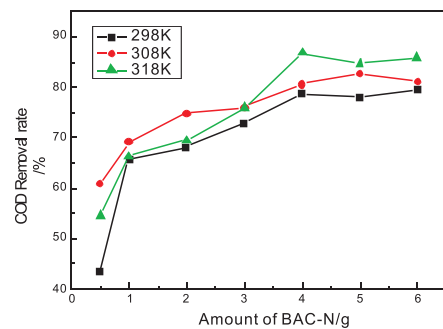


图3 投加量对吸附效果影响

Fig.3 Effects of dosage on COD removal rate

一般来说, 污染物能附着在吸附剂表面及孔隙内部, 是由于吸附剂上活性点位的作用, 而活性点位的数量由吸附剂投加量直接决定, 所以活性点位越多, 吸附效果越好。从图3可以看出, 当投加量从0.5 g增加至4 g时, COD去除率增速较快, 这是因

为废水中的污染物含量一定，其在废水中的浓度高于活性点位上的浓度，吸附很容易达到饱和且快速完成。当投加量超过4g时，COD去除率基本不再增加。这是因为虽然吸附剂加入量的增加造成了活性点位数量的增加，但是废水中的污染物基本被活性炭吸附完全，吸附剂与废水中的污染物浓度梯度降低^[20]，所以此时COD去除率逐渐趋于稳定，最佳投加量为每50mL焦化废水4g。

吸附等温线是在一定温度下，溶液中吸附量随平衡浓度而变化的曲线。在固体颗粒吸附剂对溶液中吸附质微界面吸附的研究中，Langmuir模型和Freundlich模型是常用的吸附等温线模型，表达式见(4)-(5)。一般来说，Langmuir模型假设吸附位点均匀的分布在吸附剂表面上，吸附过程属于单分子层吸附；Freundlich模型基于吸附剂表面不均匀性

的假设。

$$\text{Langmuir 模型: } \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m a c_e} \quad (4)$$

式中：

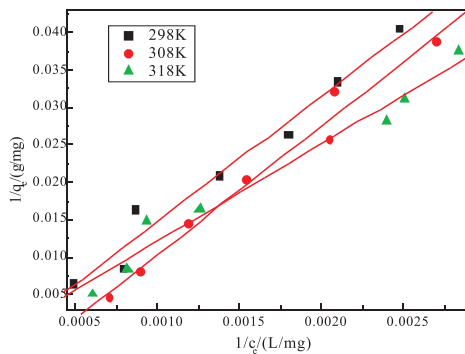
Q_m 为最大吸附量， $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ； a 为Langmuir常数， $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ；

$$\text{Freundlich 模型: } \lg q_e = \frac{1}{n} \lg c_e + \lg K_f \quad (5)$$

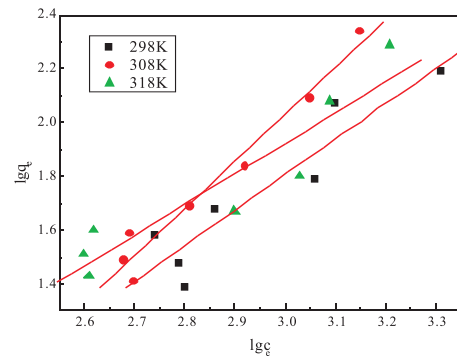
式中：

K_f 和 n 为吸附常数。

用Langmuir和Freundlich两种模型拟合不同温度下BAC-N对焦化废水的等温吸附过程，结果见图4和表5。图4为两种吸附模型对BAC-N吸附焦化废水拟合得到的吸附等温线，拟合的参数值列于表5， R^2 为拟合度。



(A)Langmuir模型



(b)Freundlich模型

图4 Langmuir 和Freundlich吸附等温线

Fig.4 Adsorption isotherm

表5 Langmuir 和Freundlich 等温吸附方程拟合结果

Table 5 Fitting results of Langmuir and Freundlich equations

T/K	Langmuir			Freundlich		
	$q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$a/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	K_f	n^{-1}	R^2
298	196.9	2.25×10^{-4}	0.9855	0.0068	0.379	0.9323
308	204.1	4.97×10^{-4}	0.9892	0.0006	0.350	0.9810
318	206.6	5.32×10^{-4}	0.9855	0.0321	0.439	0.9300

从表5可以看出，不同温度下Langmuir吸附模型的拟合度均高于Freundlich模型，这说明硝酸改性后的兰炭基活性炭对焦化废水的吸附过程能更好用Langmuir模型描述。根据Langmuir吸附模型的假设，可以推断硝酸改性后的吸附剂对焦化废水的吸附过程为单分子层吸附，最大吸附量随温度上升而增加，分别为 $196.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ， $204.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ， $206.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ，说明吸附是吸热过程。Freundlich方程中

的 n^{-1} 可以用来衡量体系中吸附质与吸附剂之间的亲和力，进而评判吸附过程的难易程度^[21]。当 $0.1 < n^{-1} < 0.5$ 时，吸附较容易发生，当 $n^{-1} > 2$ 时，吸附作用力变弱，吸附变得困难。从表5可以看出，通过拟合计算的 n^{-1} 值均 < 0.5 ，表明污染物更容易被吸附，吸附过程较容易进行。总结上述实验结果，在318K下，4gBAC-N在50mL焦化废水中吸附90min对焦化废水处理效果最好，COD去除率最高可达

86.79%。

3 结论

(1) 无机酸和有机酸的改性降低了兰炭基活性炭的比表面积和孔容积, 通过扫描电镜可以观察到原本平整的表面出现了不规则的刻蚀和断层结构, 而且表面微孔数量减少, 中大孔增多。

(2) 改性后, 兰炭基活性炭表面含氧官能团浓度明显提升, 且增幅与酸性和氧化性成正比, 硝酸改性提升最显著, 含氧官能团含量增加了2.41倍。

(3) 酸表面氧化改性对焦化废水的吸附效果有显著的提升, 无机酸改性比有机酸效果更好, 硝酸改性的提升最明显, COD去除率可提升31.34%, 吸附90min基本达到平衡;

(4) 318K下, 50 mL焦化废水中加入4 gBAC-N时, 以100 r/min的转速吸附90 min, COD去除率最高可达86.79%, Langmuir模型可更好地描述吸附过程。

参考文献

- [1] 蒋绪, 兰新哲, 景兴鹏等. 不同介质下物理法活化制备兰炭基活性炭实验研究[J]. 煤炭转化, 2019, 42(2): 65-71.
- [2] 王娟, 李海红, 薛慧. K₂CO₃活化法制备棉纤基活性炭及孔结构分析[J]. 化学工程, 2018, 46(7): 17-22.
- [3] GB/T 25212-2010, 兰炭产品品种及等级划分[S].
- [4] 蒋绪, 兰新哲, 宋永辉等. 酸改性兰炭基活性炭吸附焦化废水中COD研究[J]. 非金属矿, 2019, 42(3): 96-99.
- [5] Liu W F, Xie H J, Zhang J, et al. Sorption removal of cephalixin by HNO₃ and H₂O₂ oxidized activated carbons[J]. Science China Chemistry, 2012, 55(9): 1959-1967.
- [6] Liu S X, Wang R. Modified activated carbon with an enhanced nitrobenzene adsorption capacity[J]. Journal of Porous Materials. 2011(18): 99-106.
- [7] Girgis B S, Attia A A, Fathy N A. Modification in adsorption characteristics of activated carbon produced by H₂PO₄ under flowing[J]. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineer Aspects, 2007, 299(1/3): 79-87.
- [8] 刘剑, 凤依, 谭雄文等. 酸改性活性炭对EDTA废水的吸附[J]. 材料导报, 2015, 29(10): 81-86.
- [9] 梁鑫, 李立清. 有机酸改性对活性炭及其甲醇吸附与再生的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2015, 46(11): 4316-4324.
- [10] Chen J P, Wu S N, Chong K H. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption[J]. Carbon, 2003, 41(10): 1979-1986.
- [11] 宋永辉, 张蕾, 蒋绪等. 兰炭末水蒸气活化制备活性炭过程中反应温度的影响[J]. 煤炭转化, 2017, 40(5): 56-62.
- [12] Sereydyh M, Bandoz T J. Adsorption of dibenzothiophenes on nanoporous carbons: Identification of specific adsorption sites governing capacity and selectivity[J]. Energy Fuel, 2010, 24(6): 3352-3360.
- [13] Snoeyink V L, Weber W J. The Surface chemistry of active carbon discussion structure and surface functional groups[J]. Environmental Science & Technology, 1967, 1(3): 228-234.
- [14] EL-Hendawy A N. Influence of HNO₃ oxidation on the structure and adsorptive properties of corn-cob-based activated carbon[J]. Carbon, 2003, 41(4): 713-722.
- [15] 刘寒冰, 杨兵, 薛南冬. 酸碱改性活性炭及其对甲苯吸附的影响[J]. 环境科学, 2016, 37(95): 3670-3678.
- [16] 范延臻, 王宝贞, 王琳等. 改性活性炭对有机物的吸附性能[J]. 环境化学, 2001, 20(5): 444-448.
- [17] 佟莉, 徐文青, 亓昊等. 硝酸改性活性炭上氧/氮官能团对脱汞性能的促进作用[J]. 物理化学学报, 2015, 31(3): 512-518.
- [18] 张志刚, 马研研, 范俊刚等. 硝酸改性活性炭对模拟汽油中苯并噻吩的吸附[J]. 石油学报(石油加工), 2014, 30(1): 47-52.
- [19] Ryszard Dobrowolski, Magdalena Otto. Study of chromium(VI) adsorption onto modified activated carbons with respect to analytical application[J]. Adsorption 2010, (16): 279-286.
- [20] 高雯雯, 弓莹, 高艳宁等. 负载铈-锰活性炭对兰炭废水的吸附研究[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(1): 197-204.
- [21] 刘剑, 朱秋香, 谭雄文等. 改性活性炭对甲基橙的吸附[J]. 过程工程学报, 2016, 16(2): 222-227.

[责任编辑 王军利]

(下转第31页)